

JP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-182381

(P2002-182381A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| G 0 3 F 7/027 | 5 0 2 | G 0 3 F 7/027 | 5 0 2 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 F 2/44 | | C 0 8 F 2/44 | C 4 J 0 1 1 |
| 2/50 | | 2/50 | 4 J 0 2 6 |
| 291/00 | | 291/00 | 4 J 0 2 7 |
| 299/02 | | 299/02 | 5 E 3 3 9 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-376033(P2000-376033)

(22) 出願日 平成12年12月11日 (2000.12.11)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 石川 力

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 渡辺 満明

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎事業所内

最終頁に続く

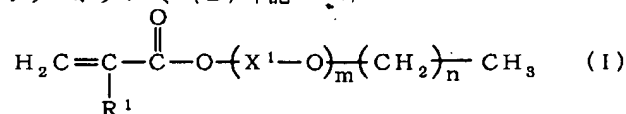
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用な感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターンの製造法並びにプリント配線板の製造法を提供する。

【解決手段】 (A) バインダーポリマー、(B) 下記

一般式(1)で表される化合物及び(C)光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物、この感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法並びにこのレジストパターンの製造法によるプリント配線板の製造法。



(R¹は水素原子又はメチル基を示し、X¹は炭素数2～6のアルキレン基を示し、mは4～20の整数であり、

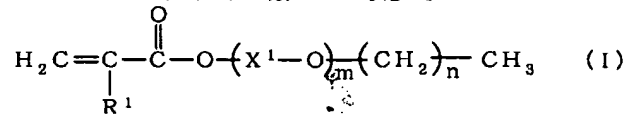
nは1～15の整数である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) バインダーポリマー、(B) 一般*

*式(1)

【化1】



(R¹は水素原子又はメチル基を示し、X¹は炭素数2～6のアルキレン基を示し、mは4～20の整数であり、nは1～15の整数である)で表される化合物及び

(C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) バインダーポリマーがスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含む請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) バインダーポリマーが、(a) メタクリル酸20～40重量%、スチレン2～40重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル20～78重量%を共重合成分として得られる請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 X¹がエチレン基である請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 mが6～18である請求項1、2、3又は4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 (C) 光重合開始剤が2、4、5-トリアリールイミダゾール二量体である請求項1、2、3、4又は5記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメント。

【請求項8】 請求項7記載の感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物の層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

【請求項9】 請求項8記載のレジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線板、金属の精密加工等の分野に用いられるレジストとして支持体と感光性樹脂組成物の層からなる、感光性エレメントが用いられている。感光性エレメントは、一般に支持体上に感光性樹脂組成物の層を積層し、多くの場合、更に、前記感光性樹脂組成物の層上に保護用のフィルムを積層することにより形成される。感光性エレメントの用途は、大きく分※50

※けると、回路形成用とソルダレジスト用の2種類に分けられる。

【0003】回路形成用の感光性エレメントは、サブトラクティブ法又はエッチドフォイル法と呼ばれる方法により回路を形成するのに用いられる。サブトラクティブ法とは、表面とスルーホールの内壁が銅層で覆われたガラスエポキシ基板等の回路形成用基板を用い、余分な銅をエッチングにより取り除いて回路を形成する方法であり、この方法はさらにテンティング法と呼ばれる方法とめっき法と呼ばれる方法に分けられる。

【0004】テンティング法とは、チップ部品搭載のための銅スルーホールをレジストで保護し、エッチング、レジスト剥離を経て回路形成を行うものであり、このためレジストの被膜強度は強いことが望ましい。一方、めっき法とは、テンティング法と逆に、スルーホール部及び回路となるべき部分を除いてレジストを被覆し、レジストで覆われていない部分の銅表面を半田めっきし、レジスト剥離して、半田めっきのパターンを形成し、この半田めっきのパターンをエッチング液に対するレジストとしてエッチングを行い、回路の形成を行うものである。

【0005】テンティング法においては、エッチング液をレジストと銅の間に浸潤させないために、レジストと銅の密着性が重要である。レジストと銅の間にエッチング液が浸潤すると、所望する部分の銅がエッチングされてしまい、回路の断線などが起こる。

【0006】テンティング法と同様にめっき法においても、めっきをレジストと銅の間にもぐらせないために、レジストと銅の密着性が重要である。レジストと銅の間にめっきがもぐると、所望しない部分にもめっきのパターンが形成されてしまい、その後のエッチングで所望しない部分の銅が残存することになる。

【0007】サブトラクティブ法の感光性エレメントを用いてプリント配線板を作製する方法は、次の通りである。まず保護フィルムを剥離した後、銅張積層板等の回路形成用基板上に、感光性エレメントを積層する。次に、必要により支持体を剥離し、配線パターンマスクフィルム等のポジ又はネガフィルムを通して露光し、露光部のレジストを硬化させる。露光後に支持体がある場合は必要に応じて支持体を剥離し、現像液により未露光部分の感光性樹脂組成物の層を溶解若しくは分散除去し、回路形成用基板上に硬化レジスト画像を形成せしめる。感光性樹脂組成物の層としては、現像液としてアルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型と、有機溶剤を用いる溶

剤現像型が知られているが、近年環境問題ないし費用の点からアルカリ現像型感光性エレクトロニクス要素の需要が伸びている。現像液は、通常、ある程度感光性樹脂組成物の層を溶解する能力がある限り使用され、使用時には現像液中に感光性樹脂組成物が溶解又は分散される。

【0008】また、露光、現像により形成された硬化レジストはエッチング、あるいはめっき後に水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液により剥離される。剥離速度は作業性、取扱性及び生産性の観点から速いことが好ましい。また、レジスト硬化膜がスプレー等の衝撃により、割れない場合、剥離機の搬送ロールにレジストがからみ付くため、清掃作業を行わなければならない、作業性が低下する。さらに、近年プリント配線板の高密度化に伴い、銅基板とパターン形成された感光性樹脂組成物との接触面積が小さくなるため、現像、エッチング又はめっき処理工程で優れた接着性、機械強度、耐薬品性、柔軟性等が要求されると共に解像度が要求される。

【0009】この種の特性のうち、耐薬品性を向上させるのに、例えば、スチレン系単量体を共重合したバインダーポリマーを用いたものが、特公昭55-38961号公報、特公昭54-25957号公報、特開平2-289607号公報、特開平4-347859号公報、特開平4-285960号公報等に記載されている。しかしながら、これらのレジストにおいては耐薬品性を向上させているため、解像度が劣り、プリント配線板の高密度化に対応させるのが難しい傾向がある。

【0010】また、感光性樹脂組成物が溶解又は分散した現像液中の凝集物の発生が問題になっている。この凝集物は、現像液中に分散し、スプレーポンプ等により、再度現像されたプリント配線板上に付着し、その後のエッチングやめっき工程において、不要な欠陥を発生させる原因となっている。この欠陥の発生原因を防ぐために*

*は、現像液中で感光性樹脂組成物の良好な分散安定性が必要とされる。

【0011】特開平2-26971号公報には剥離片細分化、剥離時間短縮等が良好な感光性樹脂組成物として、ポリプロピレングリコール基単独であるエチレン不飽和化合物が例示され、また、特開平5-11446号公報にはポリプロピレングリコール基とポリエチレングリコール基のブロック化されたエチレン不飽和化合物が例示されているが、これらポリプロピレングリコール基を分子内に有する化合物を感光性樹脂組成物中に用いた場合、アルカリ現像液中で分離しやすくスカム発生の原因となり、基板に付着すると、ショート、断線の原因となる問題点がある。

【0012】

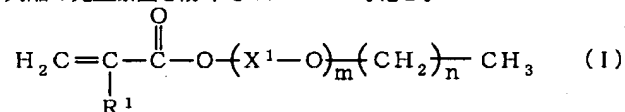
【発明が解決しようとする課題】請求項1、2、3、4、5及び6記載の発明は、密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用な感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項7記載の発明は、密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用な感光性エレクトロニクス要素を提供するものである。

【0013】請求項8の発明は、密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用なレジストパターンの製造法を提供するものである。請求項9記載の発明は、密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用なプリント配線板の製造法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)バインダーポリマー、(B)一般式(I)

【化2】



(R¹は水素原子又はメチル基を示し、X¹は炭素数2～6のアルキレン基を示し、mは4～20の整数であり、nは1～15の整数である)で表される化合物及び(C)光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0015】また、本発明は、(A)バインダーポリマーがスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含む前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(A)バインダーポリマーが、(a)メタクリル酸20～40重量%、スチレン2～40重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル20～78重量%を共重合成分として得られる前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、X¹がエチレン基である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、mが6～18である前記感光性樹脂組成物に関する。

※【0016】また、本発明は、(C)光重合開始剤が2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、前記感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレクトロニクス要素に関する。

【0017】また、本発明は、前記感光性エレクトロニクス要素を、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物の層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法に関する。また、本発明は、前記レジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法に関する。

※50 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

【0019】本発明の感光性樹脂組成物は、(A)バインダーポリマー、(B)前記一般式(I)で表される化合物及び(C)光重合開始剤を含有してなる。前記(A)バインダーポリマーとしては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0020】前記(A)バインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エトキシスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン等の重合可能なスチレン誘導体、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルー n -ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、 α -ブロモ(メタ)アクリル酸、 α -クロロ(メタ)アクリル酸、 β -フルル(メタ)アクリル酸、 β -スチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0021】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、これらの構造異性体等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0022】前記(A)バインダーポリマーは、アルカリ現像性の見地から、カルボキシル基を含有させることが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記カルボキシル基を有する重合性単量体としては、メタクリル酸が好ましい。また、前記(A)バインダーポリマーは、可とう性の見地からスチレン又は*p*-メチルスチレン等のスチレン誘導体を重合性単量体として含有させることが好ましい。

【0023】前記(A)バインダーポリマーは、密着性及び解像度の見地から、メタクリル酸20~40重量%、スチレン2~40重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル20~78重量%を共重合成分とすることが好ましい。

【0024】上記メタクリル酸の共重合比は20~40重量%であることが好ましく、24~35重量%であることがより好ましく、26~30重量%であることが特に好ましい。この共重合比が20重量%未満では最少現像時間が長くなり、レジスト硬化膜が割れず作業性を悪化させる傾向があり、40重量%を超えると密着性が低下する傾向がある。

【0025】上記スチレンの共重合比は2~40重量%であることが好ましく、10~30重量%であることがより好ましく、15~25重量%であることが特に好ましい。この共重合比が2重量%未満ではレジストが膨潤しやすいため現像時の密着性が低下する傾向があり、40重量%を超えると最少現像時間が長くなり、レジスト硬化膜が割れず作業性を悪化させる傾向がある。

【0026】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合比配合量は20~78重量%であることが好ましく、35~66重量%であることが好ましく、45~59重量%であることがより好ましい。この共重合比が20重量%未満ではレジストが脆くなり、クロスカット性が悪化する傾向があり、78重量%を超えると密着性が悪化する傾向がある。

【0027】前記(A)バインダーポリマーは、塗膜性及び解像度の見地から、重量平均分子量が20,000~120,000であることが好ましく、30,000~80,000であることがより好ましく、40,000~60,000であることが特に好ましい。この重量平均分子量が20,000未満では塗膜性が悪化する傾向があり、120,000を超えると解像度が悪化する傾向がある。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

【0028】前記前記一般式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基であり、メチル基であることが好ましい。前記一般式(I)中、X¹は炭素数2~6のアルキレン基を示し、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン

ン基、ベンチレン基、これらの構造異性体等が挙げられるが、エチレン基であることが好ましい。前記一般式(Ⅰ)中、 m は4~20の整数であり、スカムの発生及び耐現像液性の見地から、4~18であることが好ましく、6~18であることがより好ましく、9~18であることが特に好ましい。前記一般式(Ⅰ)中、 n は1~15の整数であり、スカムの発生及び耐現像液性の見地から、4~10であることが好ましく、7であることがより好ましい。

【0029】前記一般式(Ⅰ)で表される化合物としては、例えば、 n -オクチルアルコールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、 n -オクチルアルコールプロピレンオキシド変性(メタ)アクリレート、 n -ブチルアルコールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、 n -ブチルアルコールプロピレンオキシド変性(メタ)アクリレート、 n -ペンチルアルコールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、 n -ペンチルアルコールプロピレンオキシド変性(メタ)アクリレート、 n -ヘキシルアルコールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、 n -ヘキシルアルコールプロピレンオキシド変性(メタ)アクリレート等が挙げられるが、耐スカム発生性見地から n -オクチルアルコールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、 n -オクチルアルコールプロピレンオキシド変性(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0030】入手可能な前記一般式(Ⅰ)で表される化合物としては、例えば、前記一般式(Ⅰ)において R^1 =メチル基、 X^1 =エチレン基、 $m=18$ 及び $n=7$ であるOC-18E(新中村化学工業(株)製商品名、 n -オクチルアルコールエチレンオキシド変性メタクリレート)、前記一般式(Ⅰ)において R^1 =メチル基、 X^1 =エチレン基、 $m=9$ 及び $n=7$ であるOC-9E(新中村化学工業(株)製商品名、 n -オクチルアルコールエチレンオキシド変性メタクリレート)等が挙げられる。

【0031】本発明の感光性樹脂組成物には、(B)成分以外の分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物を含有させることができる。

【0032】上記光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合

物、分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシアルキル- β' -(メタ)アクリロイルオキシアルキル- α -フタレート等のフタル酸系化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられるが、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物又は分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を必須成分とすることが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0033】前記(C)光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、 N 、 N' -テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)等の N 、 N' -テトラアルキル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロパノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(α -フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(α -メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p -メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、 N -フェニルグリシン、 N -フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物などが挙げられる。また、2つの2,4,5-トリアリールイミダゾールのアリール基の置換基は同一で対象な化合物を与えてもよいし、相違して非対称な化合物を与えてもよい。また、密着性及び感度の見地からは、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体がより好ましい。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0034】前記(A)成分の配合量は、(A)成分、(B)成分及び(B)成分以外の光重合性化合物の総量100重量部に対して、40~80重量部であることが好ましく、45~70重量部であることがより好ましく、50~65重量部であることが特に好ましい。この配合量が40重量部未満では光硬化物が脆くなり、感光性エレメントとして用いた場合に塗膜性が劣る傾向があり、80重量部を超えると密着性及び解像度が低下する傾向がある。

【0035】前記(B)成分及び(B)成分以外の光重合性化合物の配合量は、(A)成分、(B)成分及び(B)成分以外の光重合性化合物の総量100重量部に対して、20~60重量部であることが好ましく、30~55重量部であることがより好ましく、35~50重量部であることが特に好ましい。

【0036】前記(B)成分の配合量は、(A)成分、(B)成分及び(B)成分以外の光重合性化合物の総量100重量部に対して、2~20重量部であることが好ましく、3~15重量部であることがより好ましく、5~10重量部であることが特に好ましい。この配合量が2重量部未満では現像液中での感光性樹脂組成物の良好な分散安定性が得られずスカムが発生する傾向があり、20重量部を超えると十分な密着性が得られない傾向がある。

【0037】前記(C)成分の配合量は、(A)成分、(B)成分及び(B)成分以外の光重合性化合物の総量100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましく、0.15~15重量部であることがより好ましく、0.2~10重量部であることが特に好ましい。この配合量が0.1重量部未満では感度が不十分となる傾向があり、20重量部を超えると露光の際に組成物の表面での光の吸収が増大して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0038】前記感光性樹脂組成物には、必要に応じて、分子内に少なくとも1つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性化合物(オキセタン化合物等)、カチオン重合開始剤、マラカイトグリーン等の染料、トリプロモフェニルスルホン、ロイコクリスタルバ イオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエン スルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度含有することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0039】前記感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30~60重量%程度の溶液として塗布することができる。

【0040】前記感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、銅、銅系合金、鉄、鉄系合金等の金属面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。

【0041】また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途

により異なるが、乾燥後の厚みで1~100 μ m程度であることが好ましい。液状レジストに保護フィルムを被覆して用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどが挙げられる。

【0042】上記感光性エレメントは、例えば、支持体として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の重合体フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥することにより得ることができる。上記塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、70~150℃、5~30分間程度で行うことができる。また、感光性樹脂組成物層中の残存有機溶剂量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点から、2重量%以下とすることが好ましい。

【0043】これらの重合体フィルムの厚みは、1~100 μ mとすることが好ましい。これらの重合体フィルムの一つは感光性樹脂組成物層の支持体として、他の一つは感光性樹脂組成物の保護フィルムとして感光性樹脂組成物層の両面に積層してもよい。保護フィルムとしては、感光性樹脂組成物層及び支持体の接着力よりも、感光性樹脂組成物層及び保護フィルムの接着力の方が小さいものが好ましく、また、低フィッシュアイのフィルムが好ましい。

【0044】また、前記感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層、支持体及び保護フィルムの他に、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層や保護層を有していてもよい。

【0045】前記感光性エレメントは、例えば、そのまま又は感光性樹脂組成物層の他の面に保護フィルムをさらに積層して円筒状の巻芯に巻きとって貯蔵される。なお、この際支持体が1番外側になるように巻き取られることが好ましい。上記ロール状の感光性エレメントロールの端面には、端面保護の見地から端面セパレータを設置することが好ましく、耐エッジフュージョンの見地から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、梱包方法として、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。

【0046】上記巻芯としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)等のプラスチックなどが挙げられる。

【0047】上記感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物層を70~130℃程度に加熱しながら回路形成用基板に0.1~1MPa程度(1~10kgf/cm²程度)の圧力で圧着することにより積層する方法などが挙げら

れ、減圧下で積層することも可能である。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。

【0048】このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層は、ネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が画像状に照射される。上記活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線、可視光などを有効に放射するものが用いられる。また、レーザー直接描画露光法にも使用される。

【0049】次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウェット現像、ドライ現像等で未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造することができる。上記アルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液等が挙げられる。上記アルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を混入させてもよい。上記現像の方式としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等が挙げられる。

【0050】現像後の処理として、必要に応じて60～250℃程度の加熱又は0.2～10J/cm²程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用*

*いてもよい。現像後に行われる金属面のエッチングには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液等を用いることができる。

【0051】本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。上記めっき法としては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、金めっきなどがある。次いで、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。上記強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10重量%水酸化ナトリウム水溶液、1～10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。上記剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

【0052】

20 【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

【0053】実施例1～8、比較例1～2

表1に示す(A)成分、表2に示す(C)成分及びその他の添加剤成分を混合し、ここに(B)成分を表3及び表4に示す配合量で溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0054】

【表1】

1

| | | | 配合量(g) |
|-------|-----|--|----------------|
| (A)成分 | (a) | メタクリル酸、メタクリル酸メチル及びスチレンを重量比28:60:12の割合で共重合させた、重量平均分子量60,000、ガラス転移温度124℃、酸価68mgKOH/gの共重合体をメチルセルソルブ/トルエン(6/4、重量比)に不揮発成分50重量%になるように溶解させた溶液 | 120 (固形分60) |
| | (b) | メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル及びメタクリル酸n-ブチルを重量比25:50:20:5の割合で共重合させた、重量平均分子量100,000、ガラス転移温度87℃、酸価70mgKOH/gの共重合体をメチルセルソルブ/トルエン(6/4、重量比)に不揮発成分40重量%になるように溶解させた溶液 | 150 (固形分60) |

【0055】

※40※【表2】

表 2

| | | | 配合量(g) |
|-----------|---|----------------|--------|
| (B) 成分 | 2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール | | 4 |
| | N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン | | 0.2 |
| 添加剤 | 光発色剤 | ロイコクリスタルバイオレット | 0.5 |
| | 染料 | マラカイトグリーン | 0.05 |
| | 溶剤 | アセトン | 10 |
| | | トルエン | 10 |
| | | メタノール | 5 |
| | | ジメチルホルムアミド | 5 |

【0056】

* * 【表3】
表 3

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|-----------|-----------------------|------|------|------|------|------|
| (A) 成分 | (a) | 60 | 60 | 60 | 60 | — |
| | (b) | — | — | — | — | 60 |
| (B) 成分 | BPE-200 ^{*1} | 30 | 30 | — | — | 30 |
| | APG-400 ^{*2} | — | — | 30 | 30 | — |
| | OC-18E ^{*3} | 10 | — | 10 | — | 10 |
| | OC-9E ^{*4} | — | 10 | — | 10 | — |

【0057】

※30※ 【表4】
表 4

| | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例1 | 比較例2 |
|-----------|-----------------------|------|------|------|------|------|
| (A) 成分 | (a) | — | — | — | — | — |
| | (b) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| (B) 成分 | BPE-200 ^{*1} | 30 | — | — | 40 | — |
| | APG-400 ^{*2} | — | 30 | 30 | — | 40 |
| | OC-18E ^{*3} | — | 10 | — | — | — |
| | OC-9E ^{*4} | 10 | — | 10 | — | — |

【0058】表3及び表4中使用した材料を下記に示す。

*1 BPE-200: 2,2'-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、新中村化学工業(株)製商品名

*2 APG-400: ポリプロピレングリコールジアクリレート、新中村化学工業(株)製商品名

*3 OC-18E: 前記一般式(I)においてR¹=

★メチル基、X¹=エチレン基、m=18及びn=7であるn-オクチルアルコールエチレンオキサライド変性メタクリレート、新中村化学工業(株)製商品名

*4 OC-9E: 前記一般式(I)においてR¹=メチル基、X¹=エチレン基、m=9及びn=7であるn-オクチルアルコールエチレンオキサライド変性メタクリレート、新中村化学工業(株)製商品名

★50 【0059】次いで、この感光性樹脂組成物の溶液を2

0 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物の層の乾燥後の膜厚は、25 μ mであった。

【0060】一方、銅箔（厚さ35 μ m）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板（日立化成工業（株）製、商品名MCL-E-679）の銅表面を#600相当のブラシを持つ研磨機（三啓（株）製）を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥させ、得られた銅張積層板を80℃に加温した後、上記で得られた感光性エレメントを用いて、銅表面上に前記感光性樹脂組成物の層を120℃、0.4MPaでラミネートした。

【0061】次いで、銅張積層板を冷却し、銅張積層板の温度が23℃になった時点でポリエチレンテレフタレート面にフォトツール（ストーファーの21段ステップタブレットを密着させ、3kW高圧水銀灯（（株）オーク製作所製、HMW-590）でストーファーの21段ステップタブレットと解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が6/6~47/47（単位： μ m）（数値が小さい程良好）の配線パターンを有するフォトツールを密着させ、ストーファーの21段ステップタブレットの*

表 5

* 現像後の残存ステップ段数が7.0となるエネルギー量で露光を行った。なお、密着性の評価は、ライン幅/スペース幅が6/400~47/400（単位： μ m）（数値が小さい程良好）の配線パターンを有するフォトツールを用いた。

【0062】次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30℃で1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を30秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。得られた密着性、解像度の結果をまとめて表5に示す。また、スカムは、得られた感光性エレメントの感光性樹脂組成物の層だけを、1.0 m^2 取り出し、

1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液に加え、攪拌機で常温で2時間攪拌し、得られたエマルジョンに所定量のポリプロピレン系消泡剤を0.1重量%になるように添加し、更に30分間攪拌して1昼夜放置した後、スカム発生の有無を観察した。結果をまとめて表5に示す。

○：スカムの発生なし、△：スカム少量発生、×：スカム多量発生

【0063】

【表5】

| | スカム | 密着性 (μ m) | 解像度 (μ m) |
|------|-----|----------------|----------------|
| 実施例1 | ○ | 15 | 25 |
| 実施例2 | ○ | 15 | 25 |
| 実施例3 | ○ | 18 | 30 |
| 実施例4 | ○ | 18 | 30 |
| 実施例5 | ○ | 25 | 32 |
| 実施例6 | ○ | 25 | 32 |
| 実施例7 | ○ | 30 | 35 |
| 実施例8 | ○ | 30 | 35 |
| 比較例1 | △ | 25 | 32 |
| 比較例2 | × | 30 | 35 |

【0064】

【発明の効果】請求項1、2、3、4、5及び6記載の感光性樹脂組成物は、密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用である。請求項7記載の感光性エレメントは、密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用である。

※

※【0065】請求項8のレジストパターンの製造法は、密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用である。請求項9記載のプリント配線板の製造法は、密着性及び解像度に優れ、スカムの発生を抑え、プリント配線板の高密度化に有用である。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターム(参考) |
|---------------------------|-------|---------|-----------|
| G 0 3 F | 7/031 | G 0 3 F | 5 E 3 4 3 |
| | 7/033 | | |
| H 0 5 K | 3/06 | H 0 5 K | H |
| | 3/18 | | D |

Fターム(参考) 2H025 AA14 AB15 AC01 AD01 BC14
 BC34 CA28 CB14 CB16
 4J011 PA65 PA69 PC02 QB16 SA21
 SA22 SA25 SA31 SA41 SA51
 SA78 VA01 WA01
 4J026 AA17 AA43 AA45 BA27 GA09
 4J027 AC02 AC06 CA02 CA03 CD10
 5E339 BE11 CC01 CD01 CE12 CE13
 CF16 CF17
 5E343 AA02 AA12 BB24 BB67 BB71
 CC62 CC65 DD32 ER11 ER16
 ER18 GG01